

**COMPOSITION CONTAINING HEAT RESISTANT RESIN PRECURSOR AND
PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME**

Patent number: JP2001330968
Publication date: 2001-11-30
Inventor: MAEKAWA YASUNARI; YOSHIDA MASARU;
YONEZAWA NOBUYUKI
Applicant: JAPAN ATOM ENERGY RES INST
Classification:
- **international:** G03F7/40; B01D71/64; G03F7/037; G03F7/38
- **european:**
Application number: JP20000146334 20000518
Priority number(s):

Abstract of JP2001330968

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a film of a high strength heat resistant resin composition with formed pattern by forming a pattern in a film of a resin composition containing a thermoplastic precursor convertible to a high strength heat resistant polymer by irradiation with ion beams and curing the film by heating after development.

SOLUTION: The objective pattern forming method includes a step for applying and drying a resin composition containing a polyimide precursor or polybenzoxazole on a substrate, a step for curing the composition by heating, a step for patternwise irradiating the composition with ion beams, a step for developing the polyimide precursor and a step for imidating the polyimide precursor by heating.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

This Page Blank (uspto)

Newly cited reference (Document 6) :

JP 2001-330968

published November 30, 2001

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-330968

(P2001-330968A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001.11.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1 2 H 0 2 5
B 0 1 D 71/64		B 0 1 D 71/64	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/037		G 0 3 F 7/037	4 D 0 0 6
	5 0 1		5 0 1
7/38	5 0 1	7/38	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-146334(P2000-146334)

(22) 出願日 平成12年5月18日 (2000.5.18)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 前川 康成

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 吉田 勝

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 米澤 宜行

東京都杉並区上高井戸2-14-8

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂前駆体を含む組成物とその組成物を用いたパターン形成方法

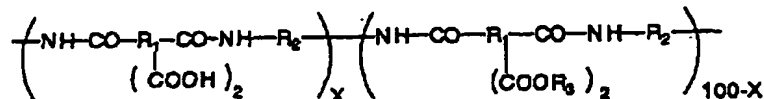
(57) 【要約】

【課題】 高強度、耐熱特性を有するポリマーに変換可能な熱可塑性前駆体を含む樹脂組成物膜にイオンビーム照射によりパターン形成を行い、そのパターン形成された樹脂組成物膜を現像処理後に加熱硬化することにより、パターン形成された高強度、耐熱性樹脂組成物膜を作製する方法。

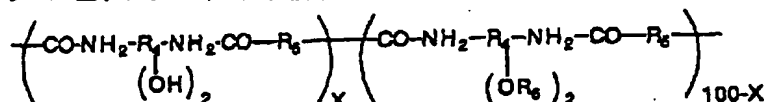
【解決手段】 ポリイミド前駆体又はポリベンズオキサゾールを含む樹脂組成物を、基板上に塗布し乾燥する工程、加熱硬化する工程、イオンビームをパターン照射する工程、該ポリイミド前駆体を現像する工程、該ポリイミド前駆体を加熱イミド化する工程を含むことからなる樹脂組成物のパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド前駆体が、下記の式（式中、R1、R2はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子、メチレン、アミン、カルボニル、スルホン、エステル、スルホンエステル、アミド、スルホンアミド、尿素、カーボネート、カーバメートなどの多価の連結基を有しても良い炭素数2-50のアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基であり、R3は炭素数1-20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基であり、繰り



【請求項2】 ポリベンズオキサゾール前駆体が、下記の式（式中、R4、R5はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子、メチレン、アミン、カルボニル、スルホン、エステル、スルホンエステル、アミド、スルホンアミド、尿素、カーボネート、カーバメートなどの多価の連結基を有しても良い炭素数2-50のアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基であり、R6は炭素数1-20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度、耐熱特性を有するポリマーに変換可能な熱可塑性前駆体を含む樹脂組成物膜にイオンビーム照射によりパターン形成を行い、そのパターン形成された樹脂組成物膜を現像処理後に加熱硬化することにより、パターン形成された高強度、耐熱性樹脂組成物膜を作製する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 重イオンビームをポリマー膜に照射すると、イオンビーム通過過程で、ポリマー膜にダメージが生じる（イオントラック）。この膜をアルカリ現像処理すると、イオントラック部分のみが選択的に溶解し、微細な円柱孔を有する多孔膜が得られる。このイオンビームの照射ダメージを利用して作製した多孔膜をイオン穿孔膜という。イオン穿孔の特徴として、形成された孔径に対する膜厚（アスペクト比）が大きいと、パターンサイズがナノスケールと小さいこと、さらに、孔の形状、径、密度、配列の制御が可能なこと、血液中のウィルスを分離するような機能性膜や次世代の半導体素子への展開が期待されている。

【0003】 イオン穿孔膜に関しては、KrやXeなどの重イオンビームを用いて、ポリカーボネートやポリエステルの高分子膜に対してその作製方法が詳細に研究さ

返し単位の構成比を表すXは5-100モル%である）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする樹脂組成物を、基板上に塗布し乾燥する工程、加熱硬化する工程、イオンビームをパターン照射する工程、該ポリイミド前駆体を現像する工程、該ポリイミド前駆体を加熱イミド化する工程を含むことを特徴とする該樹脂組成物のパターン形成方法。

【化1】

基であり、繰り返し単位の構成比を表すXは5-100モル%である）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする樹脂組成物を、基板上に塗布し乾燥する工程、加熱硬化する工程、イオンビームをパターン照射する工程、該ポリイミド前駆体を現像する工程、該ポリイミド前駆体を加熱イミド化する工程を含むことを特徴とする該樹脂組成物のパターン形成方法。

【化2】

れ、分離膜、核飛跡測定手段として用いられている。しかし、強度や耐熱特性が低いと、その適用範囲の狭い点が問題になっている。一方、芳香族ポリイミド、ポリベンズオキサゾールなどの耐熱性樹脂は重イオンビームによるダメージがすくないため、アルカリ現像液により穿孔化することができない。ポリイミドの中でカプトン膜のみは、現像液として酸化剤であるNaClOを用いることで穿孔化することができる。しかし、NaClOを用いた現像では、Phの調整、現像液の安定性から、再現性良くイオン穿孔膜を調整することが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 高強度、耐熱特性を有するイオン穿孔膜は、上記のとおり、極めて有用と考えられるが、ポリマー膜の物性（強度、耐熱特性）と穿孔の形成し易さはトレードオフの関係にあるため、アルカリ現像では、実用的なイオン穿孔膜はできていない。また、イオン穿孔膜調整の再現性のみでなく、環境汚染防止や作業環境改善の観点から、NaClOなどの塩素系溶剤や有機溶剤系の現像液に代わるアルカリ水溶液による現像が必要である。

【0005】 本発明の目的は、前記問題を解決した高強度、耐熱性を有するポリマーに変換可能な熱可塑性前駆体を含む樹脂組成物膜とイオンビームを用いたパターン形成方法の提供である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明においては、高強度、耐熱特性を有するポリイミドやポリベンズオキサゾールを前駆体として含有する樹脂組成物膜は、その熱硬化により改良変換されるため、強度、耐熱性の低い前駆体を含有する樹脂組成物膜のイオンビームでの穿孔形成とその熱硬化により、高強度、耐熱性を有するイオン穿孔された樹脂組成物膜が得られる。

【0007】又、本発明においては、重イオンビーム照射とアルカリ浸食ではパターン形成できなかった耐熱性樹脂に対して、その前駆体によるパターン形成とその熱硬化により、耐熱性樹脂膜のパターン形成が可能となった。更に、耐熱性樹脂の化学構造、前駆体の比率を変化させることで、パターン形成のモード（ポジ型、ネガ型）とパターン形状が制御できる。

【0008】即ち、本発明は、特定の繰り返し単位を有するポリイミド又はポリベンズオキサゾールの前駆体を含む樹脂組成物を基板上に塗布して乾燥し、その塗布膜にイオンビームをパターン照射し、照射されたポリイミド前駆体又はポリベンズオキサゾール前駆体を現像処理した後、現像されたポリイミド前駆体膜を加熱硬化することにより、パターン形成された高強度、耐熱性の樹脂組成物膜を形成する方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において用いる強度、耐熱特性の高いポリマーの前駆体は、イオンビームに対する感度の高いことを特徴とする。従って、該前駆体は、前記

【化1】又は

【化2】で示される構造を有していれば良く、その主鎖構造は特に制限されるものではない。

【0010】該前駆体組成物において、

【化1】及び

【化2】で表せられる縮重合型の高分子であるポリイミド前駆体及びポリベンズオキサゾール前駆体を本発明に適用した場合は、イオンビーム照射によるパターン形成した後に、加熱硬化でポリイミド及びポリベンズオキサゾールに変換することによって、強度、耐熱特性に優れた微細パターンを有する樹脂膜を得ることができるため、機能性分離膜や次世代の半導体素子の絶縁層として優れた性能を発揮する。

【0011】高分子の分子量としては、現像液への溶解性、機械特性を考慮した場合10000以上であることが望ましい。その分子量の上限については特に制限がないが、溶剤への溶解性、該樹脂溶液の取り扱い易さ、現像液への溶解性を考えた場合は100000以下であることが望ましい。

【0012】本発明において、ポリイミド前駆体

【化1】中のR1は、脂肪族テトラカルボニル又は芳香族テトラカルボニル残基を表す。該テトラカルボニル残

基の構造としては、ビロメリット、3, 3', 4, 4'-テトラカルボニルビフェニル、ビス(3, 4-ジカルボニルフェニル)ケトン、ビス(3, 4-ジカルボニルフェニル)エーテル、ビス(ジカルボニルフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボニルフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(3, 4-ジカルボニルベンゾイル)ビフェニル、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボニルベンゾイル)-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-(3, 4-ジカルボニルベンゾイル)-3-メチルフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-(3, 4-ジカルボニルベンゾイル)フェニル)スルホン、ビス(4-(3, 4-ジカルボニルベンゾイル)ケトン、ビス(4-(3, 4-ジカルボニルベンズアミノ)フェニル)スルホンなどが挙げられる。

【0013】

【化1】中のR2は、脂肪族ジアミン又は芳香族ジアミン構造を表す。該ジアミンとしては、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0014】本発明において、ポリベンズオキサゾール前駆体

【化2】中のR4は、脂肪族ジアミノジヒドロキシ又は芳香族ジアミノジヒドロキシ構造を表し、原料モノマーのジアミノジヒドロキシ化合物の中心骨格にあたる。該ジアミノジヒドロキシ化合物としては、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。

【0015】本発明において、ポリベンズオキサゾール前駆体

【化2】中のR5は、脂肪族ジカルボニル又は芳香族ジカルボニル構造を表し、原料モノマーのジカルボン酸二塩化物としては、フタル酸二塩化物、イソフタル酸二塩

化物、テレフタル酸二塩化物、4, 4'-ジカルボキシビフェニル酸二塩化物、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン酸二塩化物、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル酸二塩化物などが挙げられる。

【0016】

【化1】中のR3及び

【化2】中のR6は、前駆体膜の現像液に対する溶解度を低下させることから、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基であれば、特に制限されるものではない。熱硬化時の膜ベリの点から、炭素数8以下、望ましくは炭素数1~3のアルキル基である。

【0017】本発明において、ポリイミド前駆体

【化1】及びポリベンズオキサゾール前駆体

【化2】のアルカリ溶液に対する溶解性を適度に調節するため、繰返し単位の構成比を表すXは5~100モル%の任意の値を選択できる。Xの値が小さすぎると露光部の溶解速度が低く、感度が低下する。従って、繰返し単位の構成比を表すXは50~100モル%が好ましい。

【0018】本発明において、ポイイミド前駆体

【化1】及びポリベンズオキサゾール前駆体

【化2】のアルカリ溶液に対する溶解性は、イオンビーム照射前の部分熱硬化工程で調整できる。この熱硬化工程は、100~250℃が望ましい。100℃より低いとアルカリ現像液に対する溶解速度が高く、感度が低下する。250℃より高いと熱硬化反応の進行により前駆体の構造の存在比が低下するため、イオンビーム照射によるパターン形成は起こらなくなる。

【0019】本発明において用いられるポリアミド酸はジアミンあるいはジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物の反応によって、ポリアミド酸エステルはジアミンあるいはジイソシアネートと、テトラカルボン酸ジエステルの反応によってそれぞれ得られる。

【0020】本発明において、高強度、耐熱性を有するポリイミド又はポリベンズオキサゾール前駆体を含む樹脂組成物とは、上記繰返し単位を含むポリイミド又はポリベンズオキサゾール前駆体以外に、感光剤であるジアゾナフトキノン化合物、放射線酸発生剤であるスルホニウム塩、ホスホニウム塩、放射線塩基発生剤であるカーバメート化合物、又はアミンなどが添加混合されたものである。

【0021】本発明において、イオンビームをパターン照射するとは、基板上に塗布、乾燥された樹脂組成物膜にイオンビームをパターン形状に合わせて走査することにより、パターン描画することである。該樹脂膜上にビームが透過しないパターン型を併用することも可能である。

【0022】本発明において、軽イオンであるプロトンイオンから、重イオンであるウランイオンまで全てのイ

オンビームを使用することができる。パターンコントラスト、加工膜厚の観点から、アルゴンよりも原子質量の大きいイオンの使用が望ましい。

【0023】本発明において、パターン照射された膜をアルカリ現像するとは、イオンビームを照射された部分と照射されなかった部分の中で、現像液に対する溶解性の高い部分を溶解させることにより、パターン形成された前駆体膜を得ることである。従って、アルカリ現像液としては、アルカリ性を示す水溶液であれば、特に限定されるものではない。パターン形状の向上のために、アルコール等の有機溶媒又は酸化剤との併用も可能である。

【0024】本発明において、現像後の膜を加熱硬化するとは、パターン形成された前駆体膜を、ポイイミド及びポリベンズオキサゾールに変換することによって、強度、耐熱特性に優れた微細パターンを有する樹脂膜を得ることである。

【0025】

【実施例】(実施例1) ビス(4-アミノフェニル)スルホン(DDSO) 1.242g (5mmol)のN-メチルピロリドン(NMP) (5.4g)溶液に室温で、ピロメリット酸二無水物(PMDA) 1.091g (5mmol)を添加し室温で24時間攪拌する。反応液を水(11)に滴下することによりポリアミド酸(PMNA/DDSO)固体1.982gを得た。

【0026】固形分含量30重量%のポリアミド酸(PMDA/DDSO)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を調整し、スピンコート法によってガラス基板上に塗布し、70℃で6時間乾燥後、ホットプレート上で、250℃で1時間熱硬化させることにより膜厚10μmのフィルムを調整した。

【0027】このフィルムに、Xeイオンを用い、加速電圧450MeV、フルエンス $3 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ で照射した。40℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の1%水溶液中で2時間現像したところ、ボジ型の孔径1.2μmのホールパターンを得ることができた。更に、350℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450℃以上で15Kg/mm²以上の引っ張り強度を有するイオン穿孔膜を得ることができた。

【0028】(実施例2) ビス(4-アミノフェニル)エーテル(DDE) 1.001g (5mmol)のNMP (15.3g)溶液に室温で、ピロメリット酸二無水物(PMDA) 1.091g (5mmol)を添加し室温で24時間攪拌する。反応液を水(11)に滴下することによりポリアミド酸(PMNA/DDE)固体1.606gを得た。

【0029】固形分含量30重量%のポリアミド酸(PMDA/DDSO)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を調整し、スピンコート法によってガラス基板上に塗布し、70℃で6時間乾燥後、ホットプレ

ート上で、150℃で1時間熱硬化させることにより膜厚10μmのフィルムを調整した。

【0030】このフィルムに、Xeイオンを用い、加速電圧450MeV、フルエンス $3 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ で照射した。40℃のTMAHの1%水溶液中で3時間現像したところ、ネガ型の孔径1.5μm、高さ5μmの突起状パターンを得ることができた。更に、350℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450℃以上で15Kg/mm²以上の引っ張り強度を有するポリイミド膜を得ることができた。

【0031】(実施例3)ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(DAHS)1.402g(5mmol)のDMF(10.5g)溶液に、0℃でイソフタル酸二塩化物(IPC)1.015g(5mmol)を添加し室温で24時間攪拌する。反応液を水(11)に滴下することによりポリベンズオキサゾール前駆体(DAHS/IPC)固体1.533gを得た。

【0032】固形分含量30重量%のポリベンズオキサゾール前駆体(DAHS/IPC)のDMF溶液を調整し、スピンコート法によってガラス基板上に塗布し、70℃で6時間乾燥後、ホットプレート上で、190℃で1時間熱硬化させることにより膜厚9μmのフィルムを調整した。

【0033】このフィルムに、Xeイオンを用い、加速電圧450MeV、フルエンス $3 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ で照射した。40℃のTMAHの2%水溶液中で2時間現像したところ、ポジ型の孔径0.8μmホールパターンを得ることができた。更に、350℃で1時間熱処理し、熱分解温度が400℃以上で13Kg/mm²以上の引っ張り強度を有するイオン穿孔膜を得ることができた。

【0034】(比較例1)実施例1における250℃で1時間熱硬化の代りに、350℃1時間の熱硬化により

完全にイミド化する以外は全く同様の方法で樹脂組成物フィルムを得た。フィルムに、Xeイオンを用い、加速電圧450MeV、フルエンス $3 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ で照射した。40℃のTMAHの2%水溶液中で2時間現像したが、ポジ型のホールパターンが得られなかった。

【0035】(比較例2)実施例2における150℃で1時間熱硬化の代りに、350℃1時間の熱硬化により完全にイミド化する以外は全く同様の方法で樹脂組成物フィルムを得た。40℃のTMAHの2%水溶液中で3時間現像したが、ネガ型の突起状パターンが得られなかった。

【0036】(比較例3)実施例2における190℃で1時間熱硬化の代りに、350℃1時間の熱硬化により完全にオキサゾール化する以外は全く同様の方法で樹脂組成物フィルムを得た。40℃のTMAHの2%水溶液中で2時間現像したが、ポジ型のホールパターンが得られなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明においては、従来、重イオンビーム照射とアルカリ浸食ではパターン形成できなかった耐熱性樹脂に対して、その前駆体によるパターン形成とその熱硬化により、耐熱性樹脂膜のパターン形成が可能という本発明に特有な顕著な効果を生ずるものである。更に、耐熱性樹脂の化学構造、前駆体の比率を変化させることで、パターン形成のモード(ポジ型、ネガ型)とパターン形状が制御できるという効果も生ずる。

【0038】その結果、本発明によって得られた耐熱性樹脂膜は、血漿タンパク質の選択分離膜、汚染性金属イオンの分離、除去膜、異方性導電性膜の絶縁層、高密度集積回路の絶縁層及びプリント配線板用フォビア剤として使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA13 AB15 AB16 AB20
AC07 AD01 AD03 BE00 CB25
CB26 FA01 FA10 FA17 FA29
2H096 AA25 AA26 AA30 DA01 EA08
GA08 HA01 JA02 JA04
4D006 GA01 MA03 MA22 MA31 MB15
MB16 MC57X MC58X MC88
NA03 NA50 NA62 PA01 PB08
PB09 PB42 PB52 PC01 PC41

This Page Blank (uspto)